

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-234583

(43)Date of publication of application : 10.09.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 04-037542

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1992

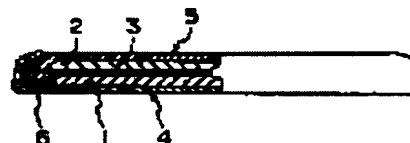
(72)Inventor : MABUCHI AKIHIRO  
NAKAGAWA YOSHITERU

## (54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a cycle characteristic with co-intercalation prevented by desolvation by making a carbon member, coated with a metallic thin film including metal capable of alloying with lithium, a carrier of negative electrode active material.

CONSTITUTION: One part by weight of dispersion type polytetrafluoroethylene is added to 99 parts by weight of milled graphitized carbon fiber to make a uniform paste state. This paste is pressed into a nickel mesh and dried, and then an aluminum thin film is formed on a surface by fused salt electrolysis of  $AlCl_3$ . Lithium is stored in this aluminum thin film to make a negative electrode body 1, and electrolysis manganese dioxide as a positive electrode body 2, propylene carbonate, in which  $LiClO_4$  is melted to a density of 1mol/l, as an electrolyte, a propylene nonwoven fabric as a separator 3, moreover a case 4, a sealing plate 5, and insulating packing 6 are used to manufacture a lithium secondary battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 √

特開平5-234583

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/66	A		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-37542

(22)出願日 平成4年(1992)2月25日

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 馬淵 昭弘

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 中川 喜照

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

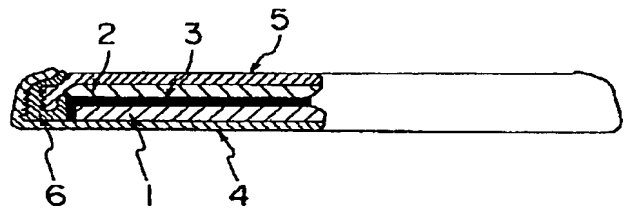
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 カーボン材をリチウムの担持体とする従来の負極を用いたリチウム二次電池では、溶媒和力の大きな有機溶媒を電解液に使用した場合に、リチウムイオンが溶媒和された状態でカーボン層間にコインターカレーションするので、カーボン層が損傷を受けたり破壊するなどして、サイクル特性の急速な劣化を引き起こす。この点を改良したリチウム二次電池およびそのための負極を提供する。

【構成】 リチウムと合金化可能な金属、代表的にはアルミニウムを含む金属薄膜でコーティングしたカーボン材を負極活物質の担持体として負極を構成し、かかる負極を電池の構成要素とする。これにより、金属薄膜表面で脱溶媒和が起こり、リチウムイオンのみがカーボン材に拡散してゆき、コインターカレーションが防止される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと合金化可能な金属を含む金属薄膜でコーティングしたカーボン材を負極活物質の担持体として用いたことを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項2】 リチウムと合金化可能な該金属がアルミニウムであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項3】 請求項1記載の負極を構成要素としたことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池用負極およびそれを構成要素とするリチウム二次電池、さらに詳しくは、エネルギー密度・放電特性・サイクル特性に優れたリチウム二次電池用の負極およびそれを構成要素とするリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 負極活物質としてリチウム、正極活物質として金属カルコゲン化物、金属酸化物を用い、電解液として非プロトン性有機溶媒に種々の塩を溶解させたものを用いた、いわゆるリチウム二次電池は高エネルギー密度型二次電池の一種として注目され、盛んに研究が行われている。

【0003】 しかしながら、従来のリチウム電池では、負極活物質としてのリチウムは箔状の如き単体で用いられることが多く、充放電を繰り返すうちに、樹枝状リチウムが析出して両極が短絡するため充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有する。

【0004】 そこで、アルミニウムや、鉛、カドミウム及びインジウムを含む可溶性合金を用い、充電時にリチウムを合金として析出させ、放電時には合金からリチウムを溶解させる方法が提案されている[米国特許第400249号(1977)参照]。しかし、このような方法では、樹枝状リチウムの析出は抑止できるが、エネルギー密度は低下する。

【0005】 さらに、放電容量を向上させることを目的に、リチウムをカーボン材に担持させようという試みも種々行われている。例えば、種々の繊維状、あるいは粉末状のカーボン材を用いる試みがなされている[東芝電池および三菱油化共願の特開昭63-114056号(1988)、三菱瓦斯化学出願の特開昭62-268056号(1987)参照]。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、カーボン材をリチウムの担持体とした負極を用いた従来のリチウム二次電池では、溶媒和力の大きな有機溶媒を電解液に使用した場合に、リチウムイオンが溶媒和された状態でいわゆるカーボン層間にインターカレーション(コインターカレーション)し、その結果、カーボン層が損傷

を受けたり破壊するなどして、サイクル特性の急速な劣化を引き起こすという問題が生じていた。従って、この点の改良が要望されていた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる事情に鑑み、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、負極活物質担持体としてのカーボン材の表面を特定の金属を含む金属薄膜でコーティングすることにより、意外にも前記コインターカレーションを防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、リチウムと合金化可能な金属を含む金属薄膜でコーティングしたカーボン材を負極活物質の担持体として用いたことを特徴とするリチウム二次電池用負極を提供するものである。

【0009】 まず、本発明のリチウム二次電池用負極で使用するカーボン材は特に限定されるものではなく、従来より負極活物質たるリチウムの担持体として用いられてきたいずれの種類のものも使用できる。また、その形態としては、例えば、粉末、繊維状、フィルム状等、およびこれらを単一あるいは複合物として成形したものなどが挙げられる。

【0010】 本発明では、かかるカーボン材の表面を金属薄膜でコーティングする。この金属薄膜はリチウムと可溶性の、換言すれば、リチウムと合金化可能な金属を含むものであり、そのような合金化可能な金属の単体またはそれらのみを成分とする合金あるいはそれらを主成分とする合金が該当する。ことに、結晶格子中におけるリチウムの易動度の観点より、アルミニウムを含む金属薄膜が好ましい。

【0011】 コーティングを行なう段階としては、粉体や繊維状等の原料段階のカーボン材に施してもよく、あるいは賦形された状態やさらに電極にまで加工された状態で行ってもよい。作業性等の観点からは、賦形後あるいは加工後に行なうのが便利である。

【0012】 コーティングの方法としては、例えば、化学メッキ法、電気化学メッキ法等の湿式法や、真空蒸着法、陰極スパッタリング法、イオンプレーティング法等の乾式法などが適用できる。例えば、賦形後カーボン材あるいは加工後のカーボン材の場合には、電気化学メッキ法の一つである熔融塩電解法が適用できる。なお、金属薄膜の厚さは、カーボン材の種類やコーティング法等にもよるが、通常、0.01~1μmの範囲の厚さが好ましい。

【0013】 コーティングを施した原料カーボン材または賦形後カーボン材を使用し、常法に従って電極に形成・加工し、あるいは加工後電極にコーティングを施した後、カーボン材にリチウムを担持させることによって本発明のリチウム二次電池用負極を得ることができる。カーボン材にリチウムを担持させる方法としては、例えば、カーボン電極と金属リチウムを電解液中で短絡させ

るという方法がある。

【0014】かくして得られる本発明のリチウム二次電池用負極は、リチウム二次電池の構成要素として好適に用いられ、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサラン、4-メチルジオキサラン、スルホラン、アセトニトリル等の電解液、 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 等の正極と組み合わせて、常法により、二次電池を作成することができる。かかるリチウム二次電池も本発明の範囲内のものであり、ポータブル電子機器等の電源、その他各種メモリーやソーラーのバックアップ等に好適に使用することができる。

【0015】本発明においては、前記したごとく、カーボン材の表面にリチウムと合金化可能な金属を含む金属薄膜をコーティングすることにより、充電時に電極表面のリチウムイオンがまず金属薄膜と反応して合金化し、その際にリチウムイオンに溶媒和していた有機溶媒が脱離し、その後金属薄膜内を拡散したリチウムイオンのみがカーボン材に吸蔵される。その結果、インターカレーションが防がれ、インターカレーションに基づくカーボン層の損傷・破損あるいはサイクル特性の急激な劣化といった性能劣化が回避される。

【0016】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

#### 負極体の作成

黒鉛化炭素繊維(ドナック(株)製、SG-241)のミルド(0.1mm長)99重量部、ディスパージョンタイプのポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業(株)

製、D-1)1重量部を混合し、液相で均一に攪拌した後、乾燥し、ペースト状とした。この負極物質2~3mgをニッケルメッシュに圧着させ、さらに、200℃で6時間の真空乾燥を行った。得られた電極をカソード、炭素電極をアノードとし、650℃の恒温槽で浴電圧1.8Vを印加する $AlCl_3$ の熔融塩電解によりカソード電極表面にアルミニウム薄膜を生成させた。得られた負極体を作用極として、対極及び参照極にリチウム金属を用いて、電位が0Vになるまで負極体にリチウムを吸蔵させた。この条件(電解液、電流密度等)は、後記電池特性の測定の条件と同様にして行った。

#### 【0017】電池の作成

図1にその断面図を示すごとく、前記で得られた負極体(1)の他、正極体(2)として電解二酸化マンガンを、電解液として1モル/リットルの濃度に $LiClO_4$ を溶解させたプロピレンカーボネート、セバレータ(3)としてポリプロピレン不織布、さらにケース(4)、封口板(5)および絶縁パッキング(6)を用いてリチウム二次電池を作成した。

#### 【0018】電池特性の測定

本発明の負極を用いた前記リチウム二次電池の放電特性を測定した。測定は、通常、50mA/g(負極カーボン基準)の定電流充放電下で行い、放電容量は、電池電圧が2.0Vに低下するまでの容量とした。対照として、未処理の上記黒鉛化炭素繊維を構成要素とする従来の負極を用いたリチウム二次電池についても同条件下で測定を行った。結果を表1に示す。

【表1】

カーボン材	放電容量(Ah/kg炭素)	
	第1サイクル	第10サイクル
アルミニウムの薄膜をコーティングした炭素繊維	235	235
未処理の炭素繊維	210	155

表1から明らかなごとく、金属コーティングを施さない従来の負極を用いたリチウム二次電池と比較して、本発明の負極を用いたリチウム二次電池は、コインターカレ

ーションに基づくとみられるサイクル特性の劣化が見られず、従来にない優れたサイクル特性を有することが判

【0019】

【発明の効果】本発明により、脱溶媒和によりコインターケーションが防止でき、サイクル特性に優れた高性能なリチウム二次電池およびそのための負極が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で作成した本発明の負極を用いたリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

1：負極、2：正極、3：セパレータ、4：ケース、5：封口板、6：絶縁パッキング

【図1】

